

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
2 septembre 2004 (02.09.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/074569 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
D06M 15/643, D06N 3/12, C08K 5/57, C09D 183/04

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2004/000327

(22) Date de dépôt international :
13 février 2004 (13.02.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
03/02024 19 février 2003 (19.02.2003) FR
03/07865 30 juin 2003 (30.06.2003) FR
03/13456 18 novembre 2003 (18.11.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-
DIA CHIMIE [FR/FR]; 26, quai Alphonse Le Gallo,
F-92512 Boulogne Billancourt (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : DERU-
ELLE, Martial [FR/FR]; 3, rue des Grès, F-69390 Millery
(FR). GIRAUD, Yves [FR/FR]; 11, rue du Brulet, F-69110
Sainte Foy les Lyon (FR).

(74) Mandataire : TROLLIET, Maurice; Centre de
Recherches de Lyon, 85, rue des Frères Perret - BP
62, F-69192 Saint Fons (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: USE OF A CROSS-LINKABLE LIQUID SILICON FORMULATION AS A TEXTILE COATING BASE

(54) Titre : UTILISATION D'UNE FORMULATION SILICONE LIQUIDE RETICULABLE COMME BASE D'ENDUCTION
TEXTILE

(57) Abstract: The invention relates to the use of a silicon formulation as a textile coating base comprising a silicon resin, a metal alkoxide and a functional additive which can react with at least one of the preceding components. One of the essential objectives of the invention is to supply a treatment which can be used to provide a large number of textile materials with long-lasting characteristics. Another essential objective is to supply a treatment for fixing a functional siloxane network to the surface of the textile material. In order to achieve the aforementioned objectives, the invention relates to the use of at least one cross-linkable liquid silicon formulation as a base for coating textile material. In this way, by cross-linking around the constituent threads, fibres and/or filaments of the textile material, the material is provided with a large protective covering which is little dependent on the nature of said material given that it requires no or few anchoring points. In addition, by producing a chemically-cross-linking silicon sheath, the textile material is provided with excellent resistance against stresses which occur during usage and, thus, long-lasting protection. Moreover, by providing additional specific use characteristics, it is possible to form coatings having use properties such as softness, water repellency, oil repellency, water absorbency and an anti-static effect. Finally, owing to the special nature of the components of the formulation, the operations consisting in depositing the liquid formulation and cross-linking same can be performed at any point in the processes involving the creation and/or alteration and/or maintenance of the textile material which is made from natural and/or synthetic materials.

(57) Abrégé : Un des objectifs essentiels de la présente invention est de fournir un traitement qui permette d'apporter des fonctionnalités durables à un grand nombre de matériaux textiles. Un autre objectif essentiel est de fournir un traitement visant à fixer un réseau siloxanique fonctionnel sur la surface du matériau textile. Ces objectifs sont atteints par la présente invention qui concerne l'utilisation d'au moins une formulation silicone liquide réticulable comme base d'enduction de matériau textile : - pour permettre, en réticulant autour des fils, fibres et/ou filaments constitutifs du matériau textile, d'assurer une large couverture de protection du matériau textile, protection peu dépendante de la nature dudit matériau du fait qu'elle ne nécessite peu ou pas de points d'ancrage; - pour permettre, en faisant une gaine silicone réticulant chimiquement, d'assurer une protection durable du matériau textile en lui conférant une excellente résistance vis à vis des agressions rencontrées lors de l'usage; - pour permettre, en apportant des fonctionnalités spécifiques supplémentaires d'usage, de former des revêtements possédant des propriétés d'usage telles que notamment la douceur, l'hydrophobie, l'oléophobie, l'hydrophilie, un effet antistatique; - et pour permettre, en raison de la nature spéciale des constituants de la formulation, de réaliser les opérations de dépôt de la formulation liquide et de sa réticulation à n'importe quel endroit des processus d'élaboration et/ou de rénovation et/ou d'entretien du matériau textile en matières naturelles et/ou synthétiques.

WO 2004/074569 A1



KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

UTILISATION D'UNE FORMULATION SILICONE LIQUIDE RETICULABLE COMME BASE D'ENDUCTION TEXTILE

5

Le domaine de la présente invention est celui des formulations silicones liquides réticulables susceptibles d'être utilisées pour former un revêtement qui permette d'apporter des fonctionnalités durables à un grand nombre de matériaux textiles.

De nombreux traitements sont appliqués aux matériaux textiles, ils leur apportent des fonctionnalités supplémentaires telles que notamment : douceur, hydrophilie, hydrophobie, oléophobie. Ces traitements consistent souvent à déposer sur la surface textile des polymères principalement de type silicone. Pour la douceur, ce sont des huiles polydiméthylsiloxanes longues (voire des gommes polyorganosiloxanes). Pour l'hydrophilie, ce sont des huiles silicones aminées ou à groupes polyéthers. Des composés organosiliciques ou purement organiques fluorés sont incorporés lorsque l'on cherche à apporter de l'oléophobie.

Pour certaines applications, comme par exemple l'hydrofugation des vêtements, une des caractéristiques recherchées est la permanence du traitement. On observe dans la pratique que les nombreuses formulations actuelles ne permettent pas d'atteindre des durabilités satisfaisantes.

Apporter une fonction durable à un matériau textile est une difficulté technique. Il est connu (cf. brevet DE-A- 2 822 393) que, pour améliorer l'ancrage, il est souhaitable de réaliser des liaisons chimiques covalentes entre le support et le composé que l'on cherche à déposer sur la surface textile. Néanmoins, étant donné la nature et la diversité des polymères utilisés pour fabriquer les matériaux textiles, cette option n'est pas toujours possible et, lorsqu'elle l'est, elle reste spécifique à un certain type de matériau textile support.

Un des objectifs essentiels de la présente invention est de fournir un traitement qui permette d'apporter des fonctionnalités durables à un grand nombre de matériaux textiles.

Un autre objectif essentiel de la présente invention est de fournir un traitement visant à fixer un réseau siloxanique fonctionnel sur la surface du matériau textile.

Ces objectifs, parmi d'autres, sont atteints par la présente invention qui concerne l'utilisation d'au moins une formulation silicone liquide réticulable comme base d'enduction de matériau textile :

- pour permettre, en réticulant autour des fils, fibres et/ou filaments constitutifs du matériau textile, d'assurer une large couverture de protection du matériau textile,

protection peu dépendante de la nature dudit matériau du fait qu'elle ne nécessite peu ou pas de points d'ancrage ;

- pour permettre, en faisant une gaine silicone réticulant chimiquement, d'assurer une protection durable du matériau textile en lui conférant une excellente résistance vis à vis des agressions rencontrées lors de l'usage ; par l'expression "protection durable", on entend définir une protection d'une part vis à vis des contraintes imposées par les procédés textiles tels que notamment les traitements thermiques de thermofixation, les traitements de teinture, et d'autre part vis à vis des agressions subies au cours de la vie du matériau textile (par exemple un vêtement) telles que notamment l'abrasion au porter, les lavages en milieu aqueux détergent, le nettoyage à sec en milieu solvant ;
- pour permettre, en apportant des fonctionnalités spécifiques supplémentaires d'usage, de former des revêtements possédant des propriétés d'usage telles que notamment la douceur, l'hydrophobie, l'oléophobie, l'hydrophilie, un effet antistatique ; et
- pour permettre, en raison de la nature spéciale des constituants de la formulation, de réaliser les opérations de dépôt de la formulation liquide et de sa réticulation à n'importe quel endroit des processus d'élaboration et/ou de rénovation et/ou d'entretien du matériau textile.

Dans le présent mémoire, l'expression « matériau textile » désigne : d'une part les fils, fibres et/ou filaments en matières synthétiques et/ou naturelles qui sont mis en œuvre pour la fabrication d'articles textiles ; et d'autre part les articles textiles confectionnés à partir desdits fils, fibres et/ou filaments, comprenant au moins une surface textile et consistant par exemple dans des articles tissés, non tissés et/ou tricotés, lesdits "articles textiles confectionnés" englobant aussi bien des étoffes que des vêtements (comme par exemple des vestes et des pantalons). Par extension, l'expression « matériau textile » désigne encore les matériaux dont la texture de base se présente sous forme fibrillaire telles que notamment le papier et le cuir.

Ainsi, grâce à l'utilisation de cette formulation on procède à la fixation durable d'un réseau siloxanique fonctionnel sur la surface textile et le traitement ainsi réalisé permet d'obtenir avec succès les diverses propriétés avantageuses mentionnées ci-avant. Nous avons observé encore que dans certains cas le traitement ainsi réalisé non seulement n'empêche absolument pas la mise en teinture ultérieure du matériau textile, mais encore peut créer un effet d'amélioration de la tenue des couleurs aux lavages.

Suivant une caractéristique préférée de l'invention, la formulation silicone liquide réticulable utilisée comme base d'enduction de matériau textile :

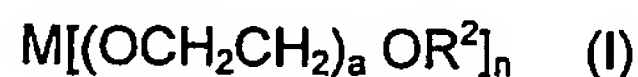
► est celle comprenant :

A – un système générateur de réseau silicone filmogène comprenant au moins une résine polyorganosiloxane (POS) présentant, par molécule, d'une part au moins deux motifs siloxyles différents choisis parmi ceux de types M, D, T, Q, l'un des motifs étant un motif T ou un motif Q et d'autre part au moins trois groupements
 5 hydrolysables/condensables de types OH et/ou OR¹ où R¹ est un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁ à C₆, de préférence en C₁ à C₃ ;

B – un système promoteur d'accrochage dudit réseau sur la surface du matériau textile consistant dans :

- soit B-1 au moins un alkoxyde métallique de formule générale :

10



dans laquelle :

15

- M est un métal choisi dans le groupe formé par : Ti, Zr, Ge, Si, Mn et Al ;
- n = valence de M ;
- les substituants R², identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁ à C₁₂ ;
- a représente zéro, 1 ou 2 ;
- avec les conditions selon lesquelles, quand le symbole a représente zéro, le
 20 radical alkyle R² possède de 2 à 12 atomes de carbone, et quand le symbole a représente 1 ou 2, le radical alkyle R² possède de 1 à 4 atomes de carbone ;

25

• soit B-2 au moins un polyalkoxyde métallique découlant de l'hydrolyse partielle des alkoxydes monomères de formule (I) mentionnée supra dans laquelle le symbole R² a la signification précitée avec le symbole a représentant zéro ;

- soit une association de B-1 et B-2 ;

- soit B-3 une association de B-1 et/ou B-2 avec :

30

- B-3/1 au moins un organosilane éventuellement alcoxylé contenant, par molécule, au moins un groupe alcényle en C₂-C₆,
- et/ou B-3/2 au moins un composé organosilicié comprenant au moins un radical époxy, amino, uréido, isocyanato et/ou isocyanurate ;

C – un additif fonctionnel consistant dans :

- soit C-1 au moins un silane et/ou au moins un POS essentiellement linéaire et/ou au moins une résine POS, chacun de ces composés organosiliciques étant équipé, par
 35 molécule, d'une part de fonction(s) d'accrochage (FA) capables de réagir avec A et/ou B

ou capable de générer in situ des fonctions aptes à réagir avec A et/ou B et d'autre part de fonction(s) d'usage (FU) qui peuvent être identiques ou différentes des FA ;

- soit C-2 au moins un composé hydrocarboné comprenant au moins un groupe hydrocarboné linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, et éventuellement un ou plusieurs hétéroatome(s) autre que le Si (comme par exemple un atome d'oxygène, de fluor ou d'azote) et se présentant sous forme d'une structure monomère, oligomère (linéaire, cyclique ou ramifiée) ou polymère (linéaire, cyclique ou ramifiée), le dit composé hydrocarboné étant équipé, par molécule, d'une part de fonction(s) d'accrochage (FA) capables de réagir avec A et/ou B ou capable de générer in situ des fonctions aptes à réagir avec A et/ou B et d'autre part de fonction(s) d'usage (FU) qui peuvent être identiques ou différentes des FA ;

- soit un mélange de C-1 et C-2 ;

D – éventuellement un système additif non réactif consistant dans : (i) au moins un solvant/diluant organique et/ou un composé organosilicié non réactif ; (2i) et/ou dans de l'eau dans le cas de la mise en œuvre d'une formulation silicone liquide en émulsion ou en dispersion aqueuse ; et

E - éventuellement au moins un agent auxiliaire autre que D connu de l'homme de métier, qui est choisi, quand on en a besoin, en fonction notamment des applications dans lesquelles les matériaux textiles traités conformément à l'invention sont employés ;

► avec la condition selon laquelle on engage (les parties sont données en poids) :

- pour 100 parties de constituant A,
- de 0,5 à 200, de préférence de 0,5 à 100 et plus particulièrement de 1 à 70 parties de constituant B,
- 1 à 1 000, de préférence de 1 à 300 parties de constituant C selon la FU recherchée,
- de 0 à 10 000, de préférence de 0 à 5 000 parties de constituant D et
- de 0 à 100 parties de constituant E.

Les constituants A utilisables, séparément ou en mélange, sont des résines filmogènes classique parmi lesquelles on peut citer :

A-1 : au moins une résine organosilicique préparée par cohydrolyse et cocondensation de chlorosilanes choisis dans le groupe constitué de ceux de formules $(R^3)_3SiCl$, $(R^3)_2Si(Cl)_2$, $R^3Si(Cl)_3$, $Si(Cl)_4$. Ces résines sont des oligomères ou polymères organopolysiloxanes ramifiés bien connus et disponibles dans le commerce. Elles présentent, dans leur structure, au moins deux motifs siloxyles différents choisis parmi ceux de formule $(R^3)_3SiO_{0,5}$ (motif M), $(R^3)_2SiO$ (motif D), $R^3SiO_{1,5}$ (motif T) et SiO_2 (motif Q), l'un au moins de ces motifs étant un motif T ou Q. Les radicaux R^3 sont répartis de

telle sorte que les résines comportent environ 0,8 à 1,8 radicaux R^3 par atome de silicium. De plus ces résines ne sont pas complètement condensées et elles possèdent encore environ 0,001 à 1,5 groupes OH et/ou alkoxy OR¹ par atome de silicium ;

Les radicaux R^3 sont identiques ou différents et sont choisis parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C₁ - C₆, les radicaux alcényles en C₂ - C₄, phényle, trifluoro-3,3,3 propyle. On peut citer par exemple comme radicaux R^3 alkyles, les radicaux méthyle, éthyle, isopropyle, tertibutyle et n-hexyle ;

Comme exemples d'oligomères ou de polymères organopolysiloxanes ramifiés on peut citer les résines MQ, les résines MDQ, les résines TD et les résines MDT, les groupes OH et/ou OR¹ pouvant être portées par les motifs M, D et/ou T, la teneur pondérale en groupes OH et/ou OR¹ étant comprise entre 0,2 et 10 % en poids ;

A-2 : au moins une résine mixte préparée par cocondensation des résines organosilicique A-1 mentionnées supra avec des polymères organiques usuels tels que : des résines polyesters et alkydes modifiées ou non par des acides gras comme l'acide oléique, linoléique, ricinoléique ou des esters d'acides gras et de polyols aliphatiques comme l'huile de ricin, le suif ; des résines époxydes modifiées ou non par des acides gras ; des résines phénoliques, acryliques, mélamine-formaldéhydes ; des polyamides ; des polyimides ; des polyamides-imides ; des polyurées ; des polyuréthannes ; des polyéthers ; des polycarbonates ; des polyphénols.

Comme exemples concrets de constituants A qui sont préférés, peuvent être cités les mélanges A-3 :

- d'au moins une résine de type A-1 (résine A-1/1) présentant, dans sa structure, au moins deux motifs siloxyles différents choisis parmi ceux de formule $(R^3)_3SiO_{0,5}$ (motif M), $(R^3)_2SiO$ (motif D) et $R^3SiO_{1,5}$ (motif T), l'un au moins de ces motifs étant un motif T, les groupes OH et/ou OR¹ pouvant être portées par les motifs M, D et/ou T et la teneur pondérale en groupes OH et/ou OR¹ étant comprise entre 0,2 et 10 % en poids, et
- d'au moins une autre résine de type A-1 (résine A-1/2) présentant, dans sa structure, au moins deux motifs siloxyles différents choisis parmi ceux de formule $(R^3)_3SiO_{0,5}$ (motif M), $(R^3)_2SiO$ (motif D) et $R^3SiO_{1,5}$ (motif T) et SiO_2 (motif Q), l'un au moins de ces motifs étant un motif Q, les groupes OH et/ou OR¹ pouvant être portées par les motifs M, D et/ou T et la teneur pondérale en groupes OH et/ou OR¹ étant comprise entre 0,2 et 10 % en poids.

Comme exemples concrets de constituants A qui conviennent bien, peuvent être cités les mélanges A-3 :

- d'au moins une résine MDT hydroxylée ayant une teneur pondérale en groupe OH comprise entre 0,2 et 10 % en poids, et
- au moins une résine MQ hydroxylées ayant une teneur pondérale en groupe OH comprise entre 0,2 et 10 % en poids.

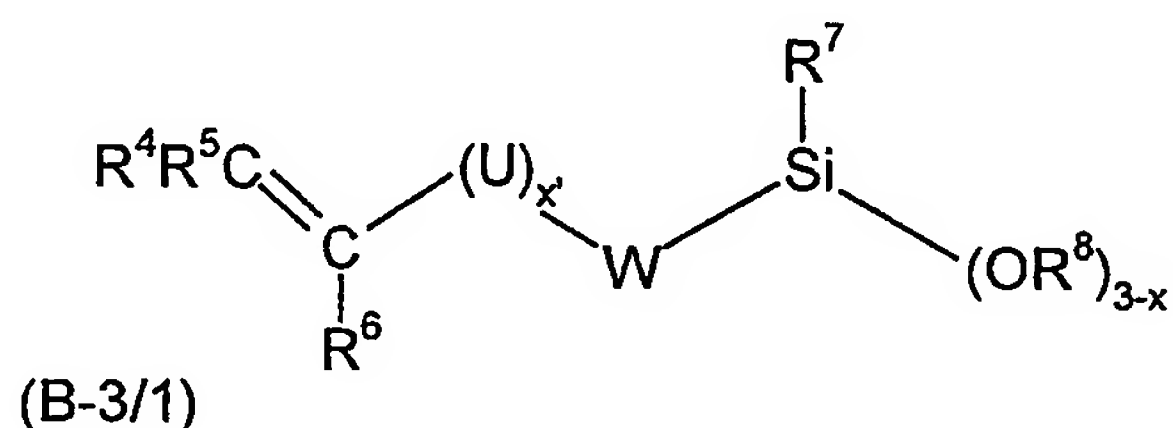
Dans les mélanges A-3, les proportions respectives des constituants ne sont pas critiques et peuvent varier dans de larges zones. Ces mélanges contiennent par exemple 60 à 90 % en poids de résine(s) A-1/1 et 40 à 10 % en poids de résine(s) A-1/2.

En ce qui concerne les constituants B-1, on peut mentionner, à titre d'exemples de symboles R^2 dans les dérivés organiques du métal M de formule (I), les radicaux : méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, hexyle, éthyl-2 hexyle, octyle, décyle et dodécyle.

Comme exemples concrets de constituants B-1 qui sont préférés, peuvent être cités : les titanates d'alkyles comme le titanate d'éthyle, le titanate de propyle, le titanate d'isopropyle, le titanate de butyle, le titanate d'éthyl-2 hexyle, le titanate d'octyle, le titanate de décyle, le titanate de dodécyle, le titanate de β -méthoxyéthyle, le titanate de β -éthoxyéthyle, le titanate de β -propoxyéthyle, le titanate de formule $Ti[(OCH_2CH_2)_2OCH_3]_4$; les zirconates d'alkyles comme le zirconate de propyle, le zirconate de butyle ; les silicates d'alkyles comme le silicate de méthyle, le silicate d'éthyle, le silicate d'isopropyle, le silicate de n-propyle ; et des mélanges de ces produits.

Comme exemples concrets de polyalkoxydes B-2 qui sont préférés, provenant de l'hydrolyse partielle des titanates, des zirconates et silicates monomères, peuvent être cités : les polytitanates B-2 provenant de l'hydrolyse partielle des titanates d'isopropyle, de butyle ou d'éthyl-2 hexyle ; les polyzirconates B-2 provenant de l'hydrolyse partielle des zirconates de propyle et de butyle ; les polysilicates B-2 provenant de l'hydrolyse partielle des silicates d'éthyle et d'isopropyle ; et des mélanges de ces produits.

Comme exemples concrets de constituants B-3/1 qui sont préférés, peuvent être cités les organosilanes éventuellement alcoylés choisis parmi les produits de formule générale suivante :



dans laquelle :

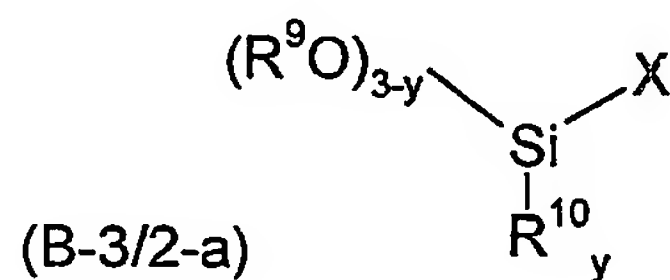
- 30 - R⁴, R⁵, R⁶ sont des radicaux hydrogénés ou hydrocarbonés identiques ou différents entre eux et représentent, de préférence, l'hydrogène, un alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄ ou un phényle éventuellement substitué par au moins un alkyle en C₁-C₃,

- U est un alkylène linéaire ou ramifié en C₁ - C₄, ou un groupement divalent de formule -CO-O-alkylène- où le reste alkylène a la définition donnée supra et la valence libre de droite (en gras) est reliée au Si via W,
- W est un lien valenciel ,
- 5 - R⁷ et R⁸ sont des radicaux identiques ou différents et représentent un alkyle en C₁ - C₄ linéaire ou ramifié,
- x' = 0 ou 1,
- x = 0 à 2, de préférence 0 ou 1 et plus préférentiellement encore 0.

Sans que cela soit limitatif, il peut être considéré que le vinyltriméthoxysilane ou le
 10 γ-(meth)acryloxypropyltriméthoxysilane est un composé B-3/1 particulièrement approprié.

Comme exemples concrets de constituants B-3/2 qui sont préférés, peuvent être cités les tris[(trialkoxysilyl)alkyl] isocyanurates où les groupes alkyle comportent de 1 à 4 atomes de carbone et les composés organosiliciés choisis :

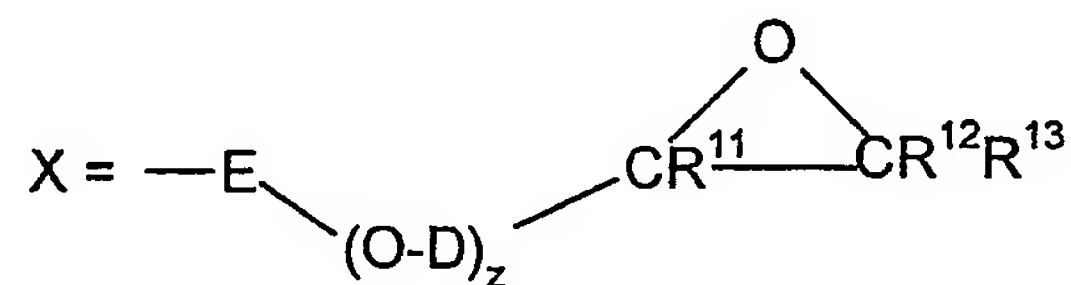
- soit parmi les produits B-3/2-a répondant à la formule générale suivante :



15

dans laquelle :

- + R⁹ est un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁ - C₄,
- + R¹⁰ est un radical alkyle linéaire ou ramifié,
- 20 + y est égal à 0, 1, 2 ou 3, de préférence à 0 ou 1 et, plus préférentiellement encore à 0,
- + où X a la signification :

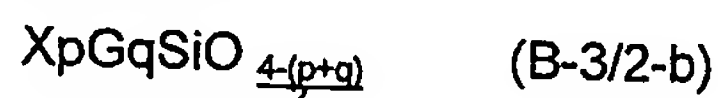


25 avec :

- + E et D qui sont des radicaux identiques ou différents choisis parmi les alkyles en C₁-C₄ linéaires ou ramifiés,
- + z qui est égal à 0 ou 1,

- + R¹¹, R¹², R¹³ qui sont des radicaux identiques ou différents représentant l'hydrogène ou un alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄, l'hydrogène étant plus particulièrement préféré,
 + R¹¹ et R¹² ou R¹³ pouvant alternativement constituer ensemble et avec les deux carbones porteurs de l'époxy, un cycle alkyle ayant de 5 à 7 chaînons,
 5 - soit parmi les produits B-3/2-b constitués par des polydiorganosiloxanes époxyfonctionnels comportant :

(i) au moins un motif siloxyle de formule :



10 dans laquelle :

- + X est le radical tel que défini ci-dessus pour la formule (B-3/2-a),
 + G est un groupe hydrocarboné monovalent, exempt d'action défavorable sur l'activité du catalyseur et choisi, de préférence, parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus, éventuellement substitués par au moins un atome d'halogène,
 15 avantageusement, parmi les groupes méthyle, éthyle, propyle et 3,3,3-trifluoropropyle et ainsi que parmi les groupes aryles et, avantageusement, parmi les radicaux xylyle et tolyle et phényle,
 + p = 1 ou 2,
 + q = 0, 1 ou 2,
 20 + p + q = 1, 2 ou 3,

et (2i) éventuellement au moins un motif siloxyle de formule :



dans laquelle G a la même signification que ci-dessus et r a une valeur comprise entre 0
 25 et 3, par exemple entre 1 et 3.

Les composés B-3/2 sont préférentiellement des tris[3-(triméthoxysilyl)propyl] isocyanurates et des époxyalcoymonosilanes B-3/2-a.

A titre d'exemple de tels composés B-3/2-a, on peut citer :

- + le 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane (GLYMO)
 30 + le 3,4-époxyhexyléthyltriméthoxysilane.

Pour la réalisation de l'invention, comme constituant B, on utilise de manière plus préférée les titanates, les zirconates et les silicates B-1 suivants, pris seuls ou en mélange entre eux : le titanate d'éthyle, le titanate de propyle, le titanate d'isopropyle, le titanate de butyle (n-butyle), le zirconate de propyle, le zirconate de butyle, le silicate d'éthyle, le silicate de propyle et le silicate d'isopropyle.
 35

Lorsqu'on utilise B-1 + B-3/1 ou B-1 + B-3/2, les proportions pondérales de B-1 par rapport au total B-1 + B-3/1 ou B-3/2 sont notamment de 5 à 100 %, de préférence de 8 à 80 %.

Sur le plan quantitatif lorsqu'on utilise B-1 + B-3/1 + B-3/2, il peut être précisé que les proportions pondérales entre B-1, B-3/1 et B-3/2, exprimées en pourcentages en poids par rapport au total des trois, sont les suivantes :

- B-1 ≥ 1 , de préférence compris entre 5 et 25,
 5 B-3/1 ≥ 10 , de préférence compris entre 15 et 70,
 B-3/2 ≤ 90 , de préférence compris entre 70 et 15 ,

étant entendu que la somme de ces proportions en B-1, B-3/1, B-3/2 est égale à 100 %.

En ce qui concerne les constituants B-1, ils peuvent consister en un alkoxyde métallique où le métal M peut être partiellement relié à un ou plusieurs ligands tels que
 10 par exemple ceux dérivés notamment de β -dicétones, β -cétoesters et esters maloniques (comme par exemple l'acétylacétone) ou de la triéthanolamine.

Les constituants C-1 utilisables, séparément ou en mélange, sont des silanes , des POS essentiellement linéaires et des résines POS portant dans leurs molécules, rattachées à des atomes de silicium, les deux fonctionnalités FA et FU.

15 Les fonctions FA sont plus précisément des fonctions condensables/hydrolysables correspondants à OH et/ou OR¹ ou des fonctions capables de générer in situ des fonctions OH et/ou OR¹. S'agissant des fonctions FU, celles qui sont plus précisément visées dans la présente invention, dans le cas des constituants C-1, sont les suivantes :

► pour apporter les propriétés de douceur et/ou d'hydrophobie, on peut citer :

- 20 ▪ les enchaînements siloxanes comprenant des motifs M, D et/ou T tels que définis supra à propos des constituants A-1,
 ▪ le groupe aminoalkyle, non salifié, par exemple de formule générale :



dans laquelle:

- 25 + R¹⁴ et R¹⁷ = reste hydrocarboné divalent comme par exemple $-(CH_2)_e-$
 avec e = 1 à 10,
 + R¹⁵ = H ou $-C_iH_{2i+1}$
 + R¹⁶ a la même définition que R¹⁵ et peut être identique ou différent de R¹⁵,

le groupe amino pouvant ainsi être primaire, secondaire ou tertiaire ; selon des
 30 variantes, le groupe amino peut être inclus dans un cycle ou être inclus dans des groupements isocyanurates ou HALS (Hindered Amine Light Stabiliser, comme par exemple un groupement du type pipéridine ou autre) ;

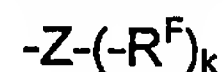
▪ en pratique le groupe aminoalkyle peut consister dans les espèces suivantes :

- + aminopropyle $(H_2N)(CH_2)_3-$
 35 + N-méthyl-3-aminopropyle $(H_3CNH)(CH_2)_3-$
 + N-aminoéthyl-3-aminopropyle $(H_2N)(CH_2)_2NH(CH_2)_3-$

- + $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2 (\text{NH})(\text{CH}_2)_3$
- + 3-uréidopropyle : $(\text{H}_2\text{N CO NH})(\text{CH}_2)_3$
- + 3,4,5-dihydroimidazole-1-yl-propyle ;

► pour apporter les propriétés d'oléophobie, on peut citer :

- 5 • les groupes fluorés par exemple de formule générale :



dans laquelle :

- + Z représente une rotule divalente ou trivalente de nature hydrocarbonnée qui peut être un reste cyclique ou non, aliphatique saturé ou insaturé, aromatique, mixte aliphatique/aromatique, pouvant renfermer un ou plusieurs hétérotomes oxygénés contenant de 1 à 30 atomes de carbone,
- 10 + k est 1 ou 2,
- + R^{F} représente le groupe $-\text{C}_s\text{F}_{2s}-\text{CF}_3$ avec s égal à ou différent de zéro ou le groupe $\text{C}_s\text{F}_{2s}\text{H}$ avec s égal à ou supérieur à 1 ;

15 ► pour apporter les propriétés d'hydrophilie et/ou d'effet antistatique, on peut citer :

- les groupes polyéthers par exemple de formules générales :



- 20 + avec v et w différents de 0 et notamment compris entre 5 et 30.

Comme exemples concrets de constituants C-1 qui sont préférés, peuvent être cités les composés organosiliciés ci-après listés :

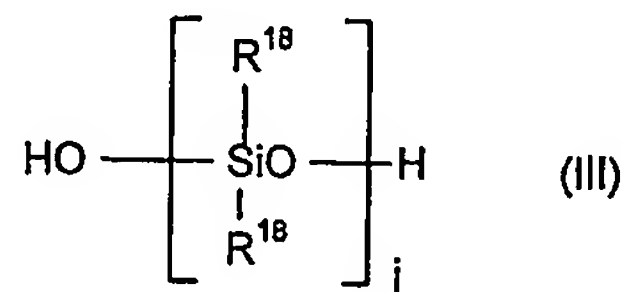
- les polyalkoxysilanes de formule :



25

dans laquelle :

- + les substituant R^1 et R^2 et le symbole a sont tels que définis supra à propos de la description des constituants A et B ;
- + b est 1, 2 ou 3 ;
- 30 • les diorganopolysiloxane essentiellement linéaire comprenant un groupement hydroxyle à chaque extrémité de chaîne, de formule :



dans laquelle :

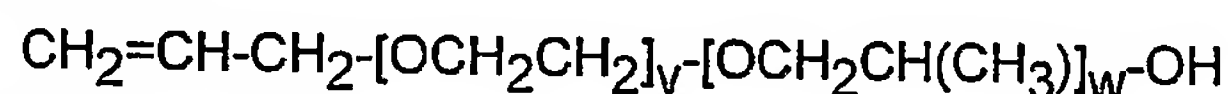
+ les substituants R^{18} , identiques ou différents, représentent chacun un radical monovalent hydrocarboné saturé ou non en C_1 à C_{13} , substitué ou non substitué, aliphatique, cyclanique ou aromatique ;

5 + j a une valeur suffisante pour conférer aux diorganopolysiloxanes de formule (III) une viscosité dynamique à 25°C allant de 1.000 à 10.000.000 mPa.s ;

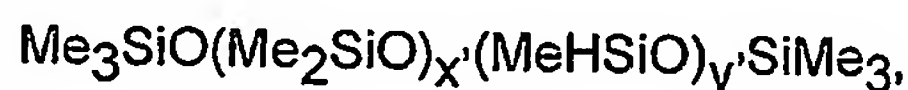
+ il doit être compris que, dans le cadre de la présente invention, on peut utiliser comme POS hydroxylés de formule (III) un mélange constitué de plusieurs polymères hydroxylés qui diffèrent entre eux par la valeur de la viscosité et/ou la
10 nature des substituants liés aux atomes de silicium ; il doit être compris encore que les POS de formule (III) peuvent éventuellement comprendre des motifs T de formule $R^{18}SiO_{3/2}$ et/ou des motifs SiO_2 dans la proportion d'au plus 1 % (ces % exprimant le nombre de motifs T et/ou Q pour 100 atomes de silicium) ;

• les copolymères POS-polyéther issus notamment de la réaction :

15 d'un polyéther de formule :



sur une huile POS de formule :



+ avec Me = méthyle ;

20 + avec v et w différents de 0 et notamment compris entre 5 et 30 ;

+ avec x' allant de 20 à 150 ;

avec y' allant de 2 à 10 ;

+ le copolymère pouvant être additionné d'un additif tel qu'un polyéther libre, par exemple en proportion allant de 40/60 à 60/40 ;

25 • les résines POS hydroxylées comprenant dans leur structure des motifs siloxyles T et éventuellement M et/ou éventuellement D tels que définis supra à propos des résines A-1 ;

• les résines POS hydroxylées obtenues notamment :

→ par hydrolyse d'un alkoxysilane S substitué par des FU ; il peut s'agir, par exemple,
30 d'un trialkoxysilane FU-substitué permettant d'obtenir une résine hydroxylée à motifs T, dénommée également résine T(OH) ;

→ par homocondensation des silanes S hydrolysés ;

→ et par « stripping » entraînement à la vapeur des hydrolysats dérivant des FU ;

• des mélanges des composés organosiliciques précités.

Les fonctions FU substituant S répondent aux mêmes définitions que celles données ci-dessus. Comme illustration avantageuse de ce mode de mise en oeuvre d'un constituant C-1 de type résine POS, on peut citer celui obtenu à partir de γ -aminopropyltriéthoxysilane hydrolysé et soumis à un « stripping » de l'éthanol formé par l'hydrolyse. La résine polyhomocondensée obtenue, est un mélange d'oligomères
 5 contenant de 4 à 10 silicium et comprenant des motifs :



ces motifs étant respectivement présents en quantité décroissante et $R = NH_2-(CH_2)_3-$. Il s'agit alors d'une résine T(OH) aminée.

Comme exemples concrets de constituants C-1 qui conviennent bien, peuvent être citées les résines MDT hydroxylées ayant une teneur pondérale en groupe OH comprise
 15 entre 0,2 et 10 % en poids, prises seules ou en mélange avec des huiles silicones hydroxylées de formule (III).

A propos des proportions d'emploi des constituants C-1, elles se situent, comme expliqué ci-avant, dans l'intervalle allant de 1 à 1 000 parties en poids de constituant C-1 selon la FU recherchée, pour 100 parties en poids de constituant A. Par exemple, dans le
 20 cas où la FU apporte l'hydrophobie, on utilise alors généralement de 2 à 30 parties en poids de constituant C-1.

Comme cela ressort des définitions données ci-avant, dans le cas où le constituant A est une résine POS équipée de motif(s) T et éventuellement M et/ou éventuellement D, il convient de comprendre que cette résine peut alors jouer aussi le rôle d'additif
 25 fonctionnel C-1 d'hydrofugation, à condition d'être engagé dans des proportions suffisantes égales à la somme des proportions correspondant à l'ensemble A + C-1.

Les constituants C-2 utilisables, séparément ou en mélange, sont des composés hydrocarbonés portant dans leur molécule, rattachées à des atomes de carbone, les deux fonctionnalités FA et FU.

30 Les fonctions FA sont plus précisément des fonctions condensables/hydrolysables correspondants à OH et/ou OR^1 ou des fonctions capables de générer in situ des fonctions OH et/ou OR^1 . S'agissant des fonctions FU, celles qui sont plus précisément visées dans la présente invention, dans le cas des constituants C-2, sont celles apportant des propriétés d'oléophobie, d'hydrophilie et/ou d'effet antistatique.

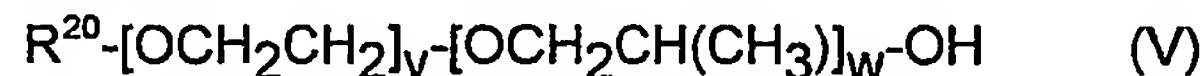
35 Comme exemples concrets de constituants C-2 qui sont préférés, peuvent être cités les composés hydrocarbonés ci-après listés :

- (pour les propriétés d'oléophobie) les alcools fluorés, de préférence perfluorés de formule :



où R^{19} représente un radical aliphatique, linéaire ou ramifié, ayant de 2 à 20 atomes de carbone, lesdits atomes de carbone étant substitués par au moins un atome de fluor et éventuellement par au moins un ou atome d'hydrogène ;

- (pour les propriétés d'hydrophilie et/ou d'effet antistatique) les polyéthers non bloqués de formule :



où R^{20} représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 4 atomes de carbone et les symboles v et w sont tels que définis supra.

Comme exemples concrets de constituants C-2 qui conviennent bien, peuvent être cités les alcools perfluorés de formule $R^F - (CH_2)_m - OH$ où R^F est tel que défini supra et m est un nombre allant de 0 à 10.

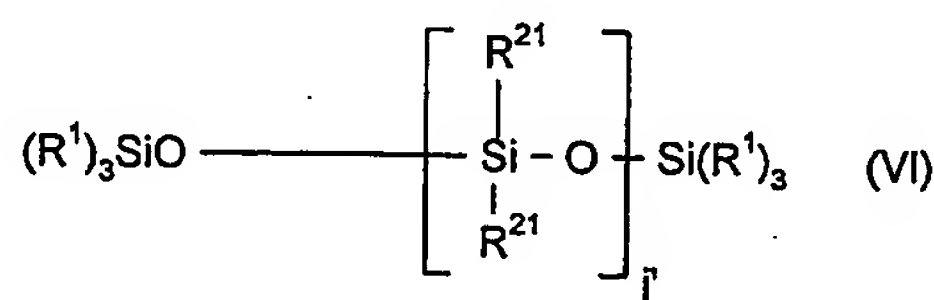
A propos des proportions d'emploi des constituants C-2, elles se situent, comme expliqué ci-avant, dans l'intervalle allant de 1 à 1 000 parties en poids de constituant C-2 selon la FU recherchée, pour 100 parties en poids de constituant A.

Comme exemples concrets de constituants D optionnels qui sont préférés, peuvent être cités, outre l'eau, les composés ci-après listés :

- les solvants organiques classiques, pouvant jouer le rôle pour certains de diluants, choisis dans le groupe constitué par :
 - + des solvants aliphatiques ayant de 5 à 20 atomes de carbone tels que l'hexane, l'heptane, le « White Spirit », l'octane, le dodécane, et cycloaliphatique tels que le cyclohexane, le méthylcyclohexane, la décane ;
 - + des solvants chlorés tels que le trichloroéthylène, le trichloroéthane, le perchloroéthylène, le perchloroéthane, le dichlorométhane ;
 - + des solvants aromatiques tels que le toluène, le xylène ;
 - + des alcanols tels que l'éthanol, l'isopropanol, le butanol, l'octanol ;
 - + des cétones aliphatiques telles que l'acétone, la méthyléthylcétone, la méthylbutylcétone et cycloaliphatiques telles que la cyclopentanone, la cyclohexanone ;
 - + les esters d'acides carboxyliques non gras et d'alcanols tels que l'acétate d'éthyle, de butyle, de pentyle ;
 - + les esters dérivés d'acides gras saturés en C10 à C16, de préférence en C12 à C14 et d'alcanols tels que des myristates (C14), des laurates (C12) et des mélanges ;

+ les éthers-oxydes tels que l'éther dibutylique, l'éther diisopropylique, le monoéther méthylique ou éthylique de l'éthylèneglycol, le monoéther éthylique ou butylique du diéthylèneglycol.

- les diorganopolysiloxanes linéaires non réactifs de formule :



5

dans laquelle :

+ les substituants R^{21} , identiques ou différents, ont les mêmes significations que celles données ci-avant pour le diorganopolysiloxane réactif de formule (III) ;

+ j a une valeur suffisante pour conférer aux polymères de formule (VI) une viscosité dynamique à 25°C allant de 10 à 200.000 mPa.s ;

10

- les résines POS ayant les mêmes significations que celles données ci-avant pour le constituant A, mais qui sont exemptes cette fois de tout groupement fonctionnel de types OH et/ou OR^1 . Comme exemples concrets de résines utilisables, on peut citer les résines MQ, MDQ, TD et MDT.

15

Comme exemples concrets de constituants auxiliaires E optionnels qui sont préférés, peuvent être cités les composés ci-après listés :

- des charges appropriées parmi lesquelles on mentionnera notamment :

+ les poudres métalliques telles que la poudre de zinc, d'aluminium, de magnésium ;

20

+ des oxydes tels que la silice, le quartz broyé, l'alumine, l'oxyde de zirconium, de titane, de zinc, de magnésium, les oxydes de fer, de cérium, de lanthane, de praséodyme, de néodyme ;

+ les silicates tels que le mica, le talc, la vermiculite, le kaolin, le feldspath, les zéolithes ;

25

+ le carbonate de calcium, le métaborate de baryum, les pyrophosphates de fer, de zinc, de calcium, le phosphate de zinc, le noir de carbone ;

+ des pigments tels que les phtalocyanines, les oxydes de chrome, le sulfure et les sulfoséléniures de cadmium.

- des antifongiques, des bactéricides connus de l'homme de métier ;

30

- des agents thixotropants connus de l'homme de métier ;

- et, dans le cas de la mise en œuvre d'une formulation silicone liquide réticulable en émulsion ou dispersion aqueuse, des agents tensioactifs non ioniques, ioniques ou amphotères.

Les formulations silicones liquides utilisées, dans le cadre de la présente invention, comme bases d'enduction textile sont préparées par simple mélange à la température ambiante, et dans un ordre quelconque d'introduction, des constituants A, B, C, D (optionnel) et E (optionnel). Les quantités engagées sont nettement définies comme indiqué précédemment.

L'ordre d'incorporation des constituants peut être quelconque, mais il est toutefois préférable, pour éviter tout risque de précipitation de produits solides ou de formation de gel, d'ajouter le constituant A sous forme d'une solution dans le constituant D solvant/diluant ou sous forme d'une émulsion/dispersion aqueuse quand le constituant D comprend de l'eau.

L'introduction et le mélange intime des charges optionnelles E, quand on en utilise, avec les constituants A, B, C et éventuellement D sont effectués à l'aide des procédés classiques en usage chez les fabricants de formulations textiles. On peut utiliser pour le mélange, par exemple, des broyeurs à galets ou des broyeurs à turbines.

Les formulations bases d'enduction textile ainsi préparées présentent l'avantage de durcir par simple séchage à l'air pendant un intervalle de temps pouvant aller de quelques dizaines de minutes à plusieurs heures ou au besoin plusieurs dizaines d'heures. Ce laps de temps peut être accéléré par chauffage à une température se situant dans l'intervalle allant de 50 °C à 180 °C.

Les bases d'enduction textile ainsi préparées ont une stabilité au stockage excellente et peuvent être employées dans toutes les applications textiles nécessitant la présence, après durcissement, de revêtements durables à caractéristiques physiques très élevées.

Suivant une caractéristique avantageuse, les formulations silicones liquides réticulables utilisées comme base d'enduction textile peuvent être préparées sous forme concentrée (on engage par exemple, pour 100 parties en poids de constituant A, de 0 à 100 parties de constituant D), puis être ensuite diluées au moment de leur emploi avec un diluant organique, un solvant organique ou de l'eau à raison de 1 à 30 parties en poids de formulation pour 100 parties en poids de solvant, diluant ou eau.

Selon une première modalité générale de traitement, l'utilisation conforme à la présente invention peut être mise en œuvre directement sur les articles textiles confectionnés à partir des fils, fibres et/ou filaments, comprenant au moins une surface textile et consistant par exemple dans des articles tissés, non tissés et/ou tricotés, en

opérant à n'importe quel moment des processus d'élaboration (pour les étoffes) et/ou de rénovation et/ou d'entretien (pour les vêtements) du matériau textile.

Par surface textile, on entend une surface obtenue par assemblage de fils, fibres et/ou filaments par un procédé quelconque tel que par exemple, le collage, le feutrage, le tissage, le tressage, le flocage, ou le tricotage.

Les fils, fibres et/ou filaments servant à la fabrication de ces articles textiles peuvent être issus de la transformation d'une matrice thermoplastique synthétique constituée d'au moins un polymère thermoplastique choisi dans le groupe constitué par : les polyamides, les polyoléfines, les chlorures de polyvinylidène, les polyesters, les polyuréthanes, les acrylonitriles, les copolymères (méth)acrylate-butadiène-styrène, leurs copolymères et mélanges. La matrice thermoplastique peut comprendre des additifs, tels que des pigments, délustrants, matifiants, catalyseurs, stabilisants chaleur et/ou lumière, agents anti-bactériens, anti-fongiques, et/ou anti-acariens. Il peut par exemple s'agir d'un agent matifiant, par exemple choisi parmi les particules de dioxyde de titane et/ou de sulfure de zinc.

Les fils, fibres et/ou filaments peuvent encore être issus de matières naturelles tels que notamment le coton, le lin, la laine, suivant les procédés de transformation connus de l'homme de métier. Bien entendu, on peut utiliser des mélanges de matières synthétiques et naturelles.

Dans l'utilisation selon la présente invention, pour appliquer la base d'enduction textile sur l'article à traiter, on utilise des techniques classiques de l'industrie textile, notamment en faisant appel à la technique d'imprégnation dite de "foulardage" (padding en anglais).

Lorsque l'article textile est traité par une formulation comprenant un diluant ou solvant organique, il est souhaitable de faire subir ensuite à cet article un traitement thermique pour notamment chasser le diluant ou le solvant sous forme de vapeur.

Généralement la quantité de base d'enduction textile déposée sur l'article textile correspond à une quantité comprise entre 0,1 et 10 % en poids par rapport au poids de l'article textile sec traité.

Selon une seconde modalité générale de traitement, on peut mettre aussi en contact les fils, fibres et/ou filaments avec la base d'enduction textile à n'importe quel moment des processus d'élaboration du matériau textile.

Par fil, on entend par exemple un objet multifilamentaire continu, un fil continu obtenu par assemblage de plusieurs fils ou un filé de fibres continu, obtenu à partir d'un unique type de fibres, ou d'un mélange de fibres. Par fibre, on entend par exemple une fibre courte ou longue, une fibre destinée à être travaillée en filature ou pour la fabrication d'articles non tissés ou un câble destiné à être coupés pour former des fibres courtes.

Le procédé de fabrication de fils, fibres et/ou filaments débute généralement par le passage en filière de la matrice thermoplastique, et finit avant l'étape de fabrication de surface textile.

Le procédé de fabrication de fils, fibres et/ou filaments comprend notamment une
5 étape de filage. Par étape de filage, on entend une opération déterminée consistant à l'obtention de fils, fibres et/ou filaments. L'étape de filage débute lors du passage de la matrice thermoplastique à travers une ou plusieurs filières et finit par le transfert des fils, fibres et/ou filaments obtenus sur une bobine (pour les fils ou filaments) ou dans un pot (pour les fibres), également appelé renvidement. L'étape de filage peut également
10 comprendre des étapes qui sont effectuées entre le passage dans la filière et le bobinage. Ces étapes peuvent être par exemple des étapes d'ensimage, de réunification des filaments (par un ou plusieurs points d'entraînement ou guide de convergence), d'étirage, de réchauffement des filaments, de relaxation et de thermofixation.

Ainsi, le dépôt sur les fils, fibres et/ou filaments de la base d'enduction textile
15 conforme à la présente invention peut être effectué par exemple après la convergence des fils, fibres et/ou filaments et/ou pendant une étape d'étirage des fils, fibres et/ou filaments. Ledit dépôt peut également être effectué entre ces deux étapes. Préférentiellement, on dépose la base d'enduction textile conforme à la présente invention sur les fils, fibres et/ou filaments pendant l'étape d'ensimage.

20 Selon un autre objet préféré de l'invention, on dépose sur les fils, fibres et/ou filaments une composition d'ensimage comprenant au moins une base d'enduction textile conforme à la présente invention.

On peut également déposer sur les fils, fibres et/ou filaments, la base d'enduction textile conforme à la présente invention pendant une étape de traitement lors de la
25 reprise des fils, fibres et/ou filaments. Par étape de traitement, on entend des étapes de traitement après reprise des fils, fibres et/ou filaments, telles que par exemple des étapes de texturation, d'étirage, d'étirage-texturation, d'ensimage, de relaxation, de thermofixation, de torsion, de fixation, de frisage, de lavage et/ou de teinture. On peut notamment déposer sur les fils, fibres et/ou filaments, une base d'enduction textile
30 conforme à la présente invention pendant une opération choisie dans le groupe constituée par : la relaxation, la torsion, la fixation, le frisage, l'étirage et/ou la texturation des fils, fibres et/ou filaments.

On peut également procéder au dépôt sur les fils, fibres et/ou filaments d'une composition d'ensimage comprenant au moins une base d'enduction textile conforme à la
35 présente invention, notamment pendant une étape de traitement lors de la reprise des fils, fibres et/ou filaments.

On peut aussi placer les fils, fibres et/ou filaments dans une composition de lavage et/ou de teinture comprenant au moins une base d'enduction textile conforme à la présente invention.

Selon une troisième modalité générale de traitement, l'utilisation conforme à la présente invention peut être mise en œuvre en deux temps :

- dans un premier temps : en mettant en contact les fils, fibres et/ou filaments avec la base d'enduction textile à n'importe quel moment des processus d'élaboration du matériau textile ; puis
- dans un deuxième temps : en mettant en contact les articles textiles confectionnés à partir des fils, fibres et/ou filaments traités en opérant à n'importe quel moment des processus d'élaboration (pour les étoffes) et/ou de rénovation et/ou d'entretien (pour les vêtements) du matériau textile.

Le traitement avec la base d'enduction textile peut être appliqué soit de manière partielle soit de manière complète d'une part sur les fils, fibres et/ou filaments puis d'autre part sur les articles textiles confectionnés à partir des fils, fibres et/ou filaments traités.

Par l'expression "de manière partielle", on entend définir notamment une application qui consiste à traiter les fils, fibres et/ou filaments avec une partie des ingrédients constitutifs de la base d'enduction textile et à apporter le complément lors du traitement des articles textiles confectionnés à partir des fils, fibres et/ou filaments traités. Par exemple, le système promoteur d'accrochage (constituant B) peut être apporté au moment du traitement des fils, fibres et/ou filaments, tandis que le système générateur de réseau (constituant A) et l'additif fonctionnel (constituant C) sont apportés au moment du traitement des articles.

Par l'expression "de manière complète", on entend définir une application où d'une part les fils, fibres et/ou filaments puis d'autre part les articles textiles confectionnés à partir de ces fils, fibres et/ou filaments sont traités, chaque fois, avec une base enduction textile comportant tous ses ingrédients constitutifs, avec la possibilité que ces derniers ne soient pas obligatoirement présents dans les mêmes proportions au moment du traitement des fils, fibres et/ou filaments puis au moment du traitement des articles.

On précisera encore qu'il est possible d'effectuer un ou plusieurs dépôts de la base enduction textile (prise en tout ou partie) sur les fils, fibres et/ou filaments et/ou sur les articles textiles.

Les exemples qui vont suivre illustrent l'utilisation, selon la présente invention, d'une formulation silicone liquide réticulable, comme base d'enduction textile.

EXEMPLE 1

Hydrophobie durable.

1) Formulation silicone liquide réticulable selon l'invention (composition C1) :

Elle présente la constitution suivante (les parties sont données en poids) :

- 5 - A : mélange de :
- résine MDT hydroxylée ayant 0,5 % d'OH en poids et constituée de 62 % en poids de motifs $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$, 24 % en poids de motifs $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ et 14 % en poids de motifs $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$: 47 parties ; et de
 - résine MQ hydroxylée ayant 2 % d'OH en poids et constituée de 45 % en
 - 10 poids de motifs $\text{SiO}_{4/2}$ et 55.% en poids de motifs $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$: 7 parties ;
- B : mélange de :
- titanate de n-butyle (Bu) de formule $\text{Ti}(\text{OBu})_4$: 2 parties ; et de
 - silicate d'éthyle (Et) de formule $\text{Si}(\text{OEt})_4$: 4 parties ;
- C : résine MDT hydroxylée ayant 0,5 % d'OH en poids et constituée de 62 %
- 15 en poids de motifs $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$, 24 % en poids de motifs $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ et 14 % en poids de motifs $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$: 10 parties ;
- D : White Spirit : 30 parties.

Le composé est re-dilué dans du solvant avant application.

20 2) Formulation de comparaison (composition C2) :

Les performances de la composition C1 sont comparées à celles d'une composition C2 conventionnelle ("Scotch Guard") qui est un produit commercial connu pour ses excellentes propriétés hydrofuges. Il est appliqué par spray selon le protocole

25 recommandé par le fournisseur.

3) Tests d'hydrofugation permanente :

L'article textile traité utilisé est un tricot en Polyamide 6.6 du type tricotage interlock

30 réalisé sur machine de tricotage circulaire double fonture avec des fils PA6.6 texturé 78 dtex 68 brins et 78 dtex 23 brins.

L'article textile est traité par foulardage par des solutions à 5% et 10% (en poids) de la composition C1 dans de l'heptane. Il subit un séchage à température ambiante (23 °C)

35 pendant 12 heures, puis il est éventuellement traité thermiquement pendant 3 minutes à 150 °C.

- La mesure de l'effet perlant est effectuée par le test de déperlance normalisé connu sous le nom de « Spray-Test » (AATC Test Method 22-1996) :

- Le test consiste à asperger l'échantillon de l'article textile avec un volume d'eau donné. L'aspect de l'échantillon est ensuite évalué visuellement et comparé aux standards. Une note de 0 à 100% est attribuée en fonction de la quantité d'eau retenue. Pour 0, l'échantillon est totalement mouillé, pour 100%, l'échantillon est complètement sec.
- Afin d'obtenir une mesure plus quantitative de la performance de durabilité de l'effet déperlant, les échantillons sont pesés avant et après aspersion et la quantité d'eau retenue par l'échantillon textile est déterminée par différence. Cette quantité est ensuite rapportée à la quantité d'eau retenue initialement par l'échantillon textile non lavé.

- Pour tester la durabilité du traitement, une machine d'essai GIROWASH (usuellement employée dans le cadre d'étude de stabilité des couleurs au lavage – décrite dans la norme ISO 105 C06) a été utilisée. Ce système comprend un dispositif mécanique permettant : la rotation à 40 tours/min d'une roue montée sur un axe horizontal et dont la moitié au moins est immergée dans un bain chauffé à la température souhaitée (en l'occurrence 50°C) ; la fixation sur cette roue de récipients fermés, en acier inoxydable, ayant une contenance de 550 ml chacun, un diamètre de 75 mm et une hauteur de 125 mm, le fond des récipients étant à 45 mm de l'axe de l'arbre. Ces récipients sont fixés de manière à être perpendiculaires à l'axe du rotor ; les échantillons textiles sont disposés dans ces petits récipients en présence d'eau, des billes d'acier calibrées de 6 mm de diamètre sont ajoutées afin d'augmenter les turbulences et l'abrasion en cours de lavage. Au bout d'un temps d'agitation donné, les échantillons sont prélevés, séchés (12 heures à température ambiante 23 °C) et l'effet perlant mesuré par le test précédemment décrit. Les mêmes échantillons sont ensuite replacés dans la machine d'essai GIROWASH pour poursuite de l'expérience.

- Résultats expérimentaux :

Les résultats montrent clairement que l'article textile traité par la composition C1 selon l'invention conserve ses propriétés d'hydrofugation dans le temps, alors que le traitement classique par la composition C2 selon l'art antérieur voit ses performances diminuer de manière significatives au cours des lavages.

Ratio (Quantité retenue sur l'échantillon textile après x heures de lavage / Quantité retenue avant lavage)

Compo-sition:	Taux dans la solution	Traitement Thermique	Durée de Lavage :					
			0 H	4 H	8H	11 H	15 H	38 H
C1	5 %	-	1	0,83	0,98	0,63	0,76	0,43
C1	5%	3min-150°C	1	0,94	1,24	1,53	1,12	0,56
C1	10%	-	1	1,90	1,28	1,21	1,34	1,14
C1	10%	3min-150°C	1	1,3	1,6	-	1,35	0,40
C2	Spray	-	1	0,83	1,22	1,13	2,21	3,22
C2	Spray	3min-150°C	1	3,53	4,47	2,84	5,16	3,84

5

Note attribuée au Spray Test (%)

Compo-sition :	Taux dans la solution	Traite-ment Thermique	Durée de Lavage :					
			0 H	4 H	8H	11 H	15 H	38 H
C1	5 %	-	80	80	80	80	80	88
C1	5%	3min-150°C	90	80	85	80	80	85
C1	10%	-	80	80	80	80	80	85
C1	10%	3min-150°C	95	80	82	80	80	95
C2	Spray	-	98	90	85	88	80	72
C2	Spray	3min-150°C	92	85	82	80	75	70

10

EXEMPLE 2

Hydrophobie durable avec teinture.

15 On part de la même composition C1 qui est ici diluée à 14% (en poids) dans l'heptane.

20 Le textile utilisé est un tricot en Polyamide 6.6 du type tricot piqué réalisé sur machine de tricotage circulaire simple fonture avec un fil PA6.6 140 dtex 102 brins vanisé une chute sur deux.

Dans cette exemple on procède à un test de résistance à la teinture. Le protocole de traitement est le suivant : imprégnation, essorage, séchage à température ambiante (23 °C), puis traitement thermique de 10 minutes à 150 °C).

25

Résultats expérimentaux :

- Un échantillon de l'article textile traité par la composition C1 a été teint en machine de teinture de laboratoire Mathis Labomat. Le rapport de bain était de 1/50 et les produits auxiliaires suivants ont été utilisés : acétate de sodium 0.5 g/l ; Sandogene CN 1% ; Sandogene NH 1%. Le colorant Bleu Nylosan N5GL a été utilisé à la dose de 1,2 %. La montée en température du bain a été assurée à la vitesse de 1,5 °C/min et la température maximale atteinte a été de 98 °C. La durée totale de la teinture a été de 45 minutes.
- L'échantillon ressort du bain entièrement teint : il a conservé en majeure partie ses propriétés de déperlance (puisque sa cotation en Spray Test est passée de 90% à 80%).

L'échantillon est ensuite soumis à une série de cycle de lavages en machine à 50 °C pendant une durée totale de 8 heures. A l'issue de ceux-ci, il conserve des propriétés de déperlance avec une cotation à 80 % au Spray Test.

EXEMPLE 3

Hydrophobie durable – Tenue au lavage en machine industrielle.

- 1) Formulation silicone liquide réticulable selon l'invention (composition C3) :

Elle présente la constitution suivante (les parties sont données en poids) :

- A : mélange de :
 - résine MDT hydroxylée ayant 0,5 % d'OH en poids et constituée de 62 % en poids de motifs $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$, 24 % en poids de motifs $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ et 14 % en poids de motifs $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$: 47 parties ; et de
 - résine MQ hydroxylée ayant 2 % d'OH en poids et constituée de 45 % en poids de motifs $\text{SiO}_{4/2}$ et 55.% en poids de motifs $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$: 7 parties ;
- B : mélange de :
 - tris(3-(trimethoxysilyl)propyl)isocyanurate : 7 parties
 - zirconate de n-propyle (Pr) de formule $\text{Zr}(\text{Opr})_4$: 20 parties
 - titanate de n-butyle (Bu) de formule $\text{Ti}(\text{OBu})_4$: 2 parties ; et de
 - silicate d'éthyle (Et) de formule $\text{Si}(\text{OEt})_4$: 4 parties ;
- C-1 : mélange de :
 - résine MDT hydroxylée ayant 0,5 % d'OH en poids et constituée de 62 % en poids de motifs $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$, 24 % en poids de motifs $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ et 14 % en poids de motifs $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$: 10 parties ; et de

- huile silicone linéaire hydroxylée ayant de l'ordre de 0,01 % d'OH en poids et constituée à 100 % en poids de motifs $(\text{CH}_3)_2 \text{SiO}_{2/2}$, ayant une viscosité de 4 000 000 mPa.s : 20 parties ;
- D : White Spirit : 883 parties.

5

2) Formulation silicone liquide réticulable selon l'invention (composition C4) :

Elle présente la constitution suivante (les parties sont données en poids) :

- A : mélange de :
 - 10 • résine MDT hydroxylée ayant 0,5 % d'OH en poids et constituée de 62 % en poids de motifs $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$, 24 % en poids de motifs $(\text{CH}_3)_2 \text{SiO}_{2/2}$ et 14 % en poids de motifs $(\text{CH}_3)_3 \text{SiO}_{1/2}$: 95 parties ; et de
 - résine MQ hydroxylée ayant 2 % d'OH en poids et constituée de 45 % en poids de motifs $\text{SiO}_{4/2}$ et 55 % en poids de motifs $(\text{CH}_3)_3 \text{SiO}_{1/2}$: 14 parties ;
- 15 - B : mélange de :
 - tris(3-(trimethoxysilyl)propyl)isocyanurate : 11 parties
 - zirconate de n-propyle (Pr) de formule $\text{Zr}(\text{Opr})_4$: 41 parties
 - titanate de n-butyle (Bu) de formule $\text{Ti}(\text{OBu})_4$: 4 parties ; et de
 - silicate d'éthyle (Et) de formule $\text{Si}(\text{OEt})_4$: 8 parties ;
- 20 - C-1 : mélange de :
 - résine MDT hydroxylée ayant 0,5 % d'OH en poids et constituée de 62 % en poids de motifs $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$, 24 % en poids de motifs $(\text{CH}_3)_2 \text{SiO}_{2/2}$ et 14 % en poids de motifs $(\text{CH}_3)_3 \text{SiO}_{1/2}$: 20 parties ; et de
 - 25 • huile silicone linéaire hydroxylée ayant de l'ordre de 0,01 % d'OH en poids et constituée à 100 % en poids de motifs $(\text{CH}_3)_2 \text{SiO}_{2/2}$, ayant une viscosité de 4 000 000 mPa.s : 80 parties ;
 - poids et constituée à 100 % en poids de motifs $(\text{CH}_3)_2 \text{SiO}_{2/2}$: 80 parties.
- D : White Spirit : 727 parties.

30 3) Formulation silicone liquide réticulable selon l'invention (composition C5) :

Elle présente la constitution suivante (les parties sont données en poids) :

- A : mélange de :
 - 35 • résine MDT hydroxylée ayant 0,5 % d'OH en poids et constituée de 62 % en poids de motifs $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$, 24 % en poids de motifs $(\text{CH}_3)_2 \text{SiO}_{2/2}$ et 14 % en poids de motifs $(\text{CH}_3)_3 \text{SiO}_{1/2}$: 40 parties ; et de

- résine MQ hydroxylée ayant 2 % d'OH en poids et constituée de 45 % en poids de motifs $\text{SiO}_{4/2}$ et 55. % en poids de motifs $(\text{CH}_3)_3 \text{SiO}_{1/2}$: 6 parties ;
- B : mélange de :
 - 3-aminopropyl trimethoxy silane : 8 parties
 - 5 • zirconate de n-propyle (Pr) de formule $\text{Zr}(\text{Opr})_4$: 18 parties
 - titanate de n-butyle (Bu) de formule $\text{Ti}(\text{OBU})_4$: 2 parties ; et de
 - silicate d'éthyle (Et) de formule $\text{Si}(\text{OEt})_4$: 3 parties ;
- C-1 : mélange de :
 - 10 • résine MDT hydroxylée ayant 0,5 % d'OH en poids et constituée de 62 % en poids de motifs $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$, 24 % en poids de motifs $(\text{CH}_3)_2 \text{SiO}_{2/2}$ et 14 % en poids de motifs $(\text{CH}_3)_3 \text{SiO}_{1/2}$: 10 parties ; et de
 - huile silicone linéaire hydroxylée ayant de l'ordre de 0,01 % d'OH en poids et constituée à 100 % en poids de motifs $(\text{CH}_3)_2 \text{SiO}_{2/2}$, ayant une viscosité de 4 000 000 mPa.s : 18 parties ;
- 15 - D : White Spirit : 895 parties.

4) Formulation silicone liquide réticulable selon l'invention (composition C6) :

Elle présente la constitution suivante (les parties sont données en poids) :

- 20 - A : résine MDT hydroxylée ayant 0,8 % d'OH en poids et constituée de 23 % en poids de motifs $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$, 75 % en poids de motifs $(\text{CH}_3)_2 \text{SiO}_{2/2}$ et 2 % en poids de motifs $(\text{CH}_3)_3 \text{SiO}_{1/2}$: 58 parties
- B : mélange de :
 - 3-aminopropyl trimethoxy silane : 8 parties; et de
 - 25 • zirconate de n-propyle (Pr) de formule $\text{Zr}(\text{Opr})_4$: 18 parties
- C-1 : mélange de :
 - résine MDT hydroxylée ayant 0,8 % d'OH en poids et constituée de 23 % en poids de motifs $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$, 75 % en poids de motifs $(\text{CH}_3)_2 \text{SiO}_{2/2}$ et 2 % en poids de motifs $(\text{CH}_3)_3 \text{SiO}_{1/2}$: 20 parties ; et de
 - 30 • huile silicone linéaire hydroxylée ayant de l'ordre de 0,01 % d'OH en poids et constituée à 100 % en poids de motifs $(\text{CH}_3)_2 \text{SiO}_{2/2}$, ayant une viscosité de 4 000 000 mPa.s : 25 parties ;
- D : White Spirit : 871 parties.

35 5/ Formulation silicone liquide réticulable selon l'invention (composition C7) :

Elle présente la constitution suivante (les parties sont données en poids) :

- A : résine MDT hydroxylée ayant 0,5 % d'OH en poids et constituée de 62 % en poids de motifs $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$, 24 % en poids de motifs $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ et 14 % en poids de motifs $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$: 100 parties
- 5 - B : mélange de :
 - tris(3-(trimethoxysilyl)propyl)isocyanurate : 13 parties; et de
 - zirconate de n-propyle (Pr) de formule $\text{Zr}(\text{Opr})_4$: 41 parties
- C-1 : mélange de :
 - 10 • résine MDT hydroxylée ayant 0,5 % d'OH en poids et constituée de 62 % en poids de motifs $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$, 24 % en poids de motifs $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ et 14 % en poids de motifs $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$: 41 parties ; et de
 - huile silicone linéaire hydroxylée ayant de l'ordre de 0,01 % d'OH en poids et constituée à 100 % en poids de motifs $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$, ayant une viscosité de 4 000 000 mPa.s : 62 parties ;
- 15 - D : White Spirit : 743 parties.

6) Formulation de comparaison (composition C8) :

20 Les performances des compositions C3 à C7 sont comparées à celles d'une composition C8 conventionnelle (traitements connus et commercialisés sous les marques « Scotch Guard » ou « Teflon ») connu pour ses excellentes propriétés hydrofuges. Il est appliqué par une voie solvant selon le protocole recommandé par le fournisseur.

7) Tests d'hydrofugation permanente :

25

L'article textile traité utilisé est un tissu bi-stretch à base de Polyamide 6.6 (80% en poids) et d'élasthanne (20%). Cette surface textile est tissée en chaîne et trame à partir de fil guipé élasthanne 44 dtex 1 brin et de polyamide 6.6 44 dtex 34 brins. L'élasticité de la surface textile obtenue est de 100 % dans chaque direction et le poids surfacique est de l'ordre de 130 g/m².

30

L'article textile est traité par foulardage avec les compositions C3 à C8. Il subit un traitement thermique à 150 °C pendant 2 minutes, puis il est stocké à température ambiante pendant 8 heures avant essais.

35

- La mesure de l'effet perlant est effectuée par le test de déperlance normalisé connu sous le nom de « Spray-Test » (AATC Test Method 22-1996).
- Pour tester la durabilité du traitement, une machine de lavage industriel type WASHCATOR (Electrolux) a été utilisée pour un lavage en continu à 50°C pendant des durées variables de 8, 16, et 24 Heures .

Résultats expérimentaux :

Les résultats montrent clairement que l'article textile traité par les compositions C3 à C7 selon l'invention conserve ses propriétés d'hydrofugation dans le temps et au cours du lavage à 50°C dans des conditions d'abrasion en milieu humide sévères, alors que le traitement classique par la composition C8 selon l'art antérieur voit ses performances s'effondrer dès les premières heures de lavage.

Note attribuée au Spray Test après x heures de lavage (%)

Composition	Traitement Thermique	Durée de lavage :			
		0 H	8 H	16 H	24 H
C3	2min 50°C	100	90	80	70
C4	2min 50°C	100	90	80	80
C5	2min 50°C	100	80	70	70
C6	2min 50°C	100	80	70	70
C7	2min 50°C	100	80	70	70
C8	2min 50°C	100	50	0	0

Quantité d'eau retenue sur l'échantillon textile après x heures de lavage (en g)

Composition	Traitement thermique	Durée de lavage :			
		0 H	8 H	16 H	24 H
C3	2min 50°C	0,31	0,33	0,59	0,93
C4	2min 50°C	0,46	0,48	0,58	0,81
C5	2min 50°C	0,24	0,39	0,65	0,90
C6	2min 50°C	0,42	0,45	0,68	0,81
C7	2min 50°C	0,32	0,62	0,77	1,04
C8	2min 50°C	0,30	1,18	1,33	1,62

EXEMPLE 4

Oléophobie permanente

1) Formulation silicone liquide réticulable selon l'invention (C9):

Elle présente la constitution suivante (les parties sont données en poids) :

- A : mélange de :
 - 5 • résine MDT hydroxylée ayant 0,5 % d'OH en poids et constituée de 62 % en poids de motifs $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$, 24 % en poids de motifs $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ et 14 % en poids de motifs $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$: 3,50 parties ; et de
 - résine MQ hydroxylée ayant 2 % d'OH en poids et constituée de 45 % en poids de motifs $\text{SiO}_{4/2}$ et 55.% en poids de motifs $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$: 0,50
 - 10 parties ;
- B : mélange de :
 - titanate de n-butyle (Bu) de formule $\text{Ti}(\text{OBu})_4$: 2,25 parties ; et de
 - silicate d'éthyle (Et) de formule $\text{Si}(\text{OEt})_4$: 0,25 parties ;
- C-2 : alcool perfluoré de formule $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{-C}_2\text{H}_4\text{-OH}$ (produit commercialisé, sous
- 15 la référence FORALKYL EOH8, par la société ATOFINA) : 2,0 parties ;
- D : White Spirit : 89,25 parties.

2) Formulation de comparaison (C10) :

- alcool perfluoré de formule $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{-C}_2\text{H}_4\text{-OH}$: 10 parties ;
- 20 - White Spirit : 90 parties.

3) Test de l'oléophobie

- Le textile traité utilisé est un textile tissé en Polyamide 6.6 et élasthanne (80/20) . Il
- 25 est constitué de fils élastiques en chaîne et trame à base d'un élasthanne 44 dTex guipé par un bout de PA 6.6 44 dTex / 34 brins. Ces surfaces textiles présentent une élasticité bidirectionnelle importante (100% d'élongation dans les deux directions) et un poids spécifique de 130 g/m².
- 30 • Le textile est traité par foulardage par la solution. Il subit un séchage à température ambiante pendant quelques minutes puis est traité thermiquement pendant 2 minutes à 150°C.
- La mesure du caractère oléophobe est réalisée par le test normalisé (AATC
- 35 Test Method 118-1997) connu sous le nom de "Oil repellency: Hydrocarbon Resistance Test" : Le test consiste a déposer des gouttes de liquide de tension interfaciale décroissante sur le textile et a déterminer le liquide LH à partir

duquel l'étalement des gouttes est observé. Une note de 0 à 8 est attribuée en fonction du LH obtenu, 0 lorsque l'huile Kaydol s'étale (Huile de vaseline, faible caractère oléophobe), 3 lorsque le n-tétradécane s'étale (oléophobie marquée) et 8 lorsque le n-Heptane ne s'étale plus (oléophobie très marquée).

5

- Pour tester la durabilité du traitement, les échantillons sont lavés à 3 reprises à 50°C dans une machine à laver commerciale (marque Miele, modèle Novotronic 824) en présence d'un détergent normalisé (ECE Non Phosphaté - Reference Detergent A - dont la formulation est donnée dans BS1006 : 1990 : UK-T0). La quantité de détergent utilisée est de 96g (le volume d'eau utilisée par la machine étant de 12 l, cette quantité correspond à une concentration classique de 8 g/l).

10

4) Résultats expérimentaux :

15

Les résultats montrent que le textile traité par la formulation (C9), fonctionnalisée oléophobe, montre bien des propriétés d'oléophie inexistante pour le textile non traité. Les résultats montrent aussi que le textile traité par la formulation (C9) conserve ses propriétés d'oléophobie au cours des lavages, alors que le textile traité uniquement par le composé fluoré, voit ses performances disparaître totalement.

20

Mesures de l'oléophobie (note obtenue au test Oil Repellency) :

Composition	Traitement	Avant lavage	Après 3 cycles de lavages
Non Traité		0	0
C9	2min à 150°C	3	3
C10	2min à 150°C	1	0

25

REVENDICATIONS

1) Utilisation d'au moins une formulation silicone liquide réticulable comme base d'enduction de matériau textile :

- 5 - pour permettre, en réticulant autour des fils, fibres et/ou filaments constitutifs du matériau textile, d'assurer une large couverture de protection du matériau textile, protection peu dépendante de la nature dudit matériau du fait qu'elle ne nécessite peu ou pas de points d'ancrage ;
- pour permettre, en faisant une gaine silicone réticulant chimiquement, d'assurer
10 une protection durable du matériau textile en lui conférant une excellente résistance vis à vis des agressions rencontrées lors de l'usage ;
- pour permettre, en apportant des fonctionnalités spécifiques supplémentaires d'usage, de former des revêtements possédant des propriétés d'usage telles que notamment la douceur, l'hydrophobie, l'oléophobie, l'hydrophilie, un effet
15 antistatique ; et
- pour permettre, en raison de la nature spéciale des constituants de la formulation, de réaliser les opérations de dépôt de la formulation liquide et de sa réticulation à n'importe quel endroit des processus d'élaboration et/ou de rénovation et/ou d'entretien du matériau textile en matières naturelles et/ou synthétiques.

20

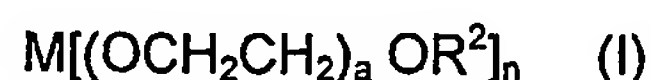
2) Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que la formulation silicone liquide réticulable utilisée comme base d'enduction de matériau textile :

► est celle comprenant :

A – un système générateur de réseau silicone filmogène comprenant au moins une
25 résine polyorganosiloxane (POS) présentant, par molécule, d'une part au moins deux motifs siloxyles différents choisis parmi ceux de types M, D, T, Q, l'un des motifs étant un motif T ou un motif Q et d'autre part au moins trois groupements hydrolysables/condensables de types OH et/ou OR¹ où R¹ est un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁ à C₆ ;

30 B – un système promoteur d'accrochage dudit réseau sur la surface du matériau textile consistant dans :

- soit B-1 au moins un alkoxyde métallique de formule générale :



35

dans laquelle :

- M est un métal choisi dans le groupe formé par : Ti, Zr, Ge, Si, Mn et Al ;
- n = valence de M ;
- les substituants R^2 , identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1 à C_{12} ;
- a représente zéro, 1 ou 2 ;
- avec les conditions selon lesquelles, quand le symbole a représente zéro, le radical alkyle R^2 possède de 2 à 12 atomes de carbone, et quand le symbole a représente 1 ou 2, le radical alkyle R^2 possède de 1 à 4 atomes de carbone ;
- soit B-2 au moins un polyalkoxyde métallique découlant de l'hydrolyse partielle des alkoxydes monomères de formule (I) mentionnée supra dans laquelle le symbole R^2 a la signification précitée avec le symbole a représentant zéro ;
- soit une association de B-1 et B-2 ;
- soit B-3 une association de B-1 et/ou B-2 avec :
 - B-3/1 au moins un organosilane éventuellement alcoxylé contenant, par molécule, au moins un groupe alcényle en C_2-C_6 ,
 - et/ou B-3/2 au moins un composé organosilicié comprenant au moins un radical époxy, amino, uréido, isocyanato et/ou isocyanurate ;
- C – un additif fonctionnel consistant dans :
 - soit C-1 au moins un silane et/ou au moins un POS essentiellement linéaire et/ou au moins une résine POS, chacun de ces composés organosiliciques étant équipé, par molécule, d'une part de fonction(s) d'accrochage (FA) capables de réagir avec A et/ou B ou capable de générer in situ des fonctions aptes à réagir avec A et/ou B et d'autre part de fonction(s) d'usage (FU) qui peuvent être identiques ou différentes des FA ;
 - soit C-2 au moins un composé hydrocarboné comprenant au moins un groupe hydrocarboné linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, et éventuellement un ou plusieurs hétéroatome(s) autre que le Si et se présentant sous forme d'une structure monomère, oligomère ou polymère, le dit composé hydrocarboné étant équipé, par molécule, d'une part de fonction(s) d'accrochage (FA) capables de réagir avec A et/ou B ou capable de générer in situ des fonctions aptes à réagir avec A et/ou B et d'autre part de fonction(s) d'usage (FU) qui peuvent être identiques ou différentes des FA ;
 - soit un mélange de C-1 et C-2 ;
- D – éventuellement un système additif non réactif consistant dans : (i) au moins un solvant/diluant organique et/ou un composé organosilicié non réactif ; (2i) et/ou dans de l'eau dans le cas de la mise en œuvre d'une formulation silicone liquide en émulsion ou en dispersion aqueuse ; et

E- éventuellement au moins un agent auxiliaire autre que D connu de l'homme de métier, qui est choisi, quand on en a besoin, en fonction notamment des applications dans lesquelles les matériaux textiles traités conformément à l'invention sont employés ;

► avec la condition selon laquelle on engage (les parties sont données en poids) :

- 5 - pour 100 parties de constituant A,
- de 0,5 à 200 parties de constituant B,
- 1 à 1000 parties de constituant C selon la FU recherchée,
- de 0 à 10 000 parties de constituant D et
- de 0 à 100 parties de constituant E.

10

3) Utilisation selon la revendication 2, caractérisée en ce que, dans la définition du constituant A, le radical R^1 est un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1 à C_3 .

4) Utilisation selon les revendications 2 ou 3, caractérisée en ce que l'on engage
15 comme constituant A les mélanges A-3 :

- d'au moins une résine présentant, dans sa structure, au moins deux motifs siloxyles différents choisis parmi ceux de formule $(R^3)_3SiO_{0,5}$ (motif M), $(R^3)_2SiO$ (motif D) et $R^3SiO_{1,5}$ (motif T), l'un au moins de ces motifs étant un motif T, les groupes OH et/ou OR^1 pouvant être portées par les motifs M, D et/ou T et la teneur pondérale en groupes OH et/ou OR^1 étant comprise entre 0,2 et 10 % en poids, et
- 20 - d'au moins une autre résine présentant, dans sa structure, au moins deux motifs siloxyles différents choisis parmi ceux de formule $(R^3)_3SiO_{0,5}$ (motif M), $(R^3)_2SiO$ (motif D) et $R^3SiO_{1,5}$ (motif T) et SiO_2 (motif Q), l'un au moins de ces motifs étant un motif Q, les groupes OH et/ou OR^1 pouvant être portées par les motifs M, D et/ou T et la teneur
- 25 pondérale en groupes OH et/ou OR^1 étant comprise entre 0,2 et 10 % en poids,
- les radicaux R^3 présents dans ces résines étant identiques ou différents et étant choisis parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C_1 - C_6 , les radicaux alcényles en C_2 - C_4 , phényle, trifluoro-3,3,3 propyle.

30 5) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, caractérisée en ce que l'on engage :

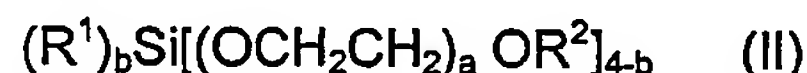
- comme constituant B-1 : les titanates d'alkyles comme le titanate d'éthyle, le titanate de propyle, le titanate d'isopropyle, le titanate de butyle, le titanate d'éthyl-2 hexyle, le titanate d'octyle, le titanate de décyle, le titanate de dodécyle, le titanate de β -méthoxyéthyle, le titanate de β -éthoxyéthyle, le titanate de β -propoxyéthyle, le titanate de
- 35 formule $Ti[(OCH_2CH_2)_2 OCH_3]_4$; les zirconates d'alkyles comme le zirconate de propyle,

le zirconate de butyle ; les silicates d'alkyles comme le silicate de méthyle, le silicate d'éthyle, le silicate d'isopropyle, le silicate de n-propyle ; et des mélanges de ces produits;

- comme constituant B-2 : les polytitantes B-2 provenant de l'hydrolyse partielle des titanates d'isopropyle, de butyle ou d'éthyl-2 hexyle ; les polyzirconates B-2 provenant de l'hydrolyse partielle des zirconates de propyle et de butyle ; les polysilicates B-2 provenant de l'hydrolyse partielle des silicates d'éthyle et d'isopropyle ; et des mélanges de ces produits.

6) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, caractérisée en ce que l'on engage comme constituant C-1 :

- les polyalkoxysilanes de formule :

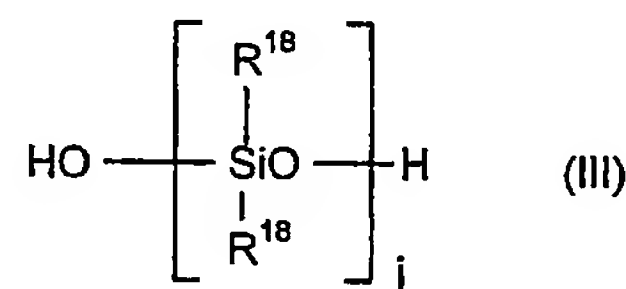


dans laquelle :

+ les substituant R^1 et R^2 et le symbole a sont tels que définis supra à propos de la description des constituants A et B ;

+ b est 1, 2 ou 3 ;

- les diorganopolysiloxane essentiellement linéaire comprenant un groupement hydroxyle à chaque extrémité de chaîne, de formule :



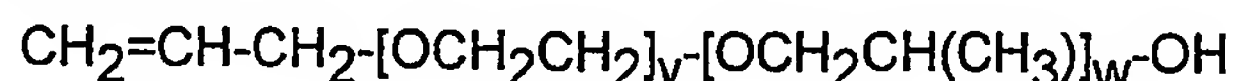
dans laquelle :

+ les substituants R^{18} , identiques ou différents, représentent chacun un radical monovalent hydrocarboné saturé ou non en C_1 à C_{13} , substitué ou non substitué, aliphatique, cyclanique ou aromatique ;

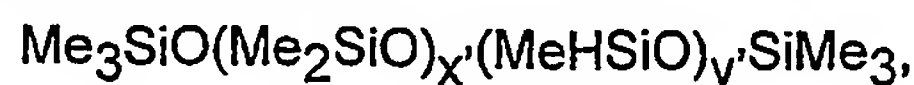
+ j a une valeur suffisante pour conférer aux diorganopolysiloxanes de formule (III) une viscosité dynamique à 25°C allant de 1.000 à 10.000.000 mPa.s ;

- les copolymères POS-polyéther issus notamment de la réaction :

d'un polyéther de formule :



sur une huile POS de formule :



- + avec Me = méthyle ;
- + avec v et w différents de 0 et notamment compris entre 5 et 30 ;
- + avec x' allant de 20 à 150 ;
- avec y' allant de 2 à 10 ;
- 5 + le copolymère pouvant être additionné d'un additif tel qu'un polyéther libre ;
- les résines POS hydroxylées comprenant dans leur structure des motifs siloxyles T et éventuellement M et/ou éventuellement D tels que définis supra à propos des résines A ;
- les résines POS hydroxylées obtenues notamment :
 - 10 → par hydrolyse d'un alkoxysilane S substitué par des FU ;
 - par homocondensation des silanes S hydrolysés ;
 - et par « stripping » entraînement à la vapeur des hydrolysats dérivant des FU ;
 - des mélanges des composés organosiliciques précités.
- 15 7) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 2 à 6, caractérisée en ce que l'on engage comme constituant C-2 :
 - les alcools fluorés de formule :

$$R^{19} - OH \quad (IV)$$

où R^{19} représente un radical aliphatique, linéaire ou ramifié, ayant de 2 à 20 atomes de

 - 20 carbone, lesdits atomes de carbone étant substitués par au moins un atome de fluor et éventuellement par au moins un ou atome d'hydrogène ;
 - les polyéthers non bloqués de formule :

$$R^{20} - [OCH_2CH_2]_v - [OCH_2CH(CH_3)]_w - OH \quad (V)$$

où R^{20} représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 4 atomes de carbone

 - 25 et les symboles v et w sont tels que définis supra dans la revendication 6.
- 8) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 2 à 7, caractérisée en ce que l'on engage :
 - pour 100 parties de constituant A,
 - 30 - de 0,5 à 100 parties de constituant B,
 - 1 à 300 parties de constituant C selon la FU recherchée,
 - de 0 à 5 000 parties de constituant D et
 - de 0 à 100 parties de constituant E.
- 35 9) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 2 à 8, caractérisée en ce que les formulations silicones liquides réticulables utilisées comme base d'enduction

textile sont préparées sous forme concentrées puis sont diluées au moment de leur emploi avec un diluant organique, un solvant organique ou de l'eau à raison de 1 à 30 parties en poids de formulation pour 100 parties en poids de solvant, diluant ou eau.

5 10) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce qu'elle est réalisée en mettant en contact directement les articles textiles comprenant au moins une surface textile avec la base d'enduction de matériau textile, en opérant à n'importe quel moment des processus d'élaboration et/ou de rénovation et/ou d'entretien du matériau textile.

10

11) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce qu'elle est réalisée en mettant en contact les fils, fibres et/ou filaments avec la base d'enduction textile à n'importe quel moment des processus d'élaboration du matériau textile.

15

12) Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce qu'elle est réalisée en deux temps :

- dans un premier temps : en mettant en contact les fils, fibres et/ou filaments avec la base d'enduction textile en opérant à n'importe quel moment des processus d'élaboration du matériau textile ; puis
- 20 - dans un deuxième temps : en mettant en contact les articles textiles confectionnés à partir des fils, fibres et/ou filaments traités en opérant à n'importe quel moment des processus d'élaboration et/ou de rénovation et/ou d'entretien du matériau textile.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/FR2004/000327

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 D06M15/643 D06N3/12 C08K5/57 C09D183/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 D06M D06N C08K C09D C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 506 113 A (DOW CORNING TORAY SILICONE) 30 September 1992 (1992-09-30) claim 1 page 5, line 28 - line 45 -----	1-3, 5, 6, 8-11
X	EP 0 312 949 B (GEN ELECTRIC) 26 April 1989 (1989-04-26) claims 1-26 -----	1, 9-11
A	EP 0 651 089 A (DOW CORNING TORAY SILICONE) 3 May 1995 (1995-05-03) claim 1 page 6, line 25 - page 7, line 54 -----	1-12
A	EP 0 681 014 B (RHONE POULENC CHIMIE) 8 November 1995 (1995-11-08) claims 1-4 ----- -/--	1-12



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 July 2004

Date of mailing of the international search report

03/08/2004

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fiocco, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/000327

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 826 664 A (RHONE POULENC CHIMIE) 3 January 2003 (2003-01-03) claims 1,7-9	1-12
A	US 6 387 451 B1 (PEETERS ANTOON ET AL) 14 May 2002 (2002-05-14) claims 1,3,6	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/000327

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0506113	A	30-09-1992	JP	3187445 B2	11-07-2001
			JP	4300958 A	23-10-1992
			CA	2064307 A1	29-09-1992
			EP	0506113 A2	30-09-1992
EP 0312949	B	26-04-1989	US	4781973 A	01-11-1988
			AU	2430188 A	27-04-1989
			CA	1329663 C	17-05-1994
			DE	3889060 D1	19-05-1994
			EP	0312949 A2	26-04-1989
			JP	1162877 A	27-06-1989
			JP	1698478 C	28-09-1992
			JP	3066430 B	17-10-1991
			KR	9512693 B1	20-10-1995
EP 0651089	A	03-05-1995	JP	7119043 A	09-05-1995
			EP	0651089 A1	03-05-1995
EP 0681014	B	08-11-1995	FR	2719598 A1	10-11-1995
			AT	194375 T	15-07-2000
			DE	69517743 D1	10-08-2000
			DE	69517743 T2	08-03-2001
			DK	681014 T3	18-09-2000
			EP	0681014 A1	08-11-1995
			US	5658674 A	19-08-1997
			US	5783311 A	21-07-1998
FR 2826664	A	03-01-2003	FR	2826664 A1	03-01-2003
			CA	2452306 A1	09-01-2003
			EP	1406979 A1	14-04-2004
			WO	03002677 A1	09-01-2003
US 6387451	B1	14-05-2002	DE	69525139 D1	14-03-2002
			DE	69525139 T2	29-08-2002
			EP	0718433 A2	26-06-1996
			JP	8225772 A	03-09-1996
			DE	69528442 D1	07-11-2002
			DE	69528442 T2	14-08-2003
			EP	0718432 A1	26-06-1996
			JP	8209068 A	13-08-1996
			TW	408163 B	11-10-2000

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2004/000327

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 D06M15/643 D06N3/12 C08K5/57 C09D183/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 D06M D06N C08K C09D C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 506 113 A (DOW CORNING TORAY SILICONE) 30 septembre 1992 (1992-09-30) revendication 1 page 5, ligne 28 - ligne 45 -----	1-3, 5, 6, 8-11
X	EP 0 312 949 B (GEN ELECTRIC) 26 avril 1989 (1989-04-26) revendications 1-26 -----	1, 9-11
A	EP 0 651 089 A (DOW CORNING TORAY SILICONE) 3 mai 1995 (1995-05-03) revendication 1 page 6, ligne 25 - page 7, ligne 54 -----	1-12
A	EP 0 681 014 B (RHONE POULENC CHIMIE) 8 novembre 1995 (1995-11-08) revendications 1-4 ----- -/-	1-12

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

& document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

26 juillet 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

03/08/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Fiocco, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR2004/000327

C. (suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 826 664 A (RHONE POULENC CHIMIE) 3 janvier 2003 (2003-01-03) revendications 1,7-9 -----	1-12
A	US 6 387 451 B1 (PEETERS ANTOON ET AL) 14 mai 2002 (2002-05-14) revendications 1,3,6 -----	1-12

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2004/000327

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0506113	A	30-09-1992	JP 3187445 B2	11-07-2001
			JP 4300958 A	23-10-1992
			CA 2064307 A1	29-09-1992
			EP 0506113 A2	30-09-1992
EP 0312949	B	26-04-1989	US 4781973 A	01-11-1988
			AU 2430188 A	27-04-1989
			CA 1329663 C	17-05-1994
			DE 3889060 D1	19-05-1994
			EP 0312949 A2	26-04-1989
			JP 1162877 A	27-06-1989
			JP 1698478 C	28-09-1992
			JP 3066430 B	17-10-1991
			KR 9512693 B1	20-10-1995
EP 0651089	A	03-05-1995	JP 7119043 A	09-05-1995
			EP 0651089 A1	03-05-1995
EP 0681014	B	08-11-1995	FR 2719598 A1	10-11-1995
			AT 194375 T	15-07-2000
			DE 69517743 D1	10-08-2000
			DE 69517743 T2	08-03-2001
			DK 681014 T3	18-09-2000
			EP 0681014 A1	08-11-1995
			US 5658674 A	19-08-1997
			US 5783311 A	21-07-1998
FR 2826664	A	03-01-2003	FR 2826664 A1	03-01-2003
			CA 2452306 A1	09-01-2003
			EP 1406979 A1	14-04-2004
			WO 03002677 A1	09-01-2003
US 6387451	B1	14-05-2002	DE 69525139 D1	14-03-2002
			DE 69525139 T2	29-08-2002
			EP 0718433 A2	26-06-1996
			JP 8225772 A	03-09-1996
			DE 69528442 D1	07-11-2002
			DE 69528442 T2	14-08-2003
			EP 0718432 A1	26-06-1996
			JP 8209068 A	13-08-1996
			TW 408163 B	11-10-2000